











NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY EMPLOYING THE SAME**Publication number:** WO03077351**Publication date:** 2003-09-18**Inventor:** ABE KOJI (JP); KUWATA TAKAAKI (JP); HATTORI TAKAYUKI (JP); MATSUMORI YASUO (JP)**Applicant:** UBE INDUSTRIES (JP); ABE KOJI (JP); KUWATA TAKAAKI (JP); HATTORI TAKAYUKI (JP); MATSUMORI YASUO (JP)**Classification:****- international:** H01M10/40; H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; H01M10/36; H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; (IPC1-7): H01M10/40**- european:****Application number:** WO2003JP02991 20030313**Priority number(s):** JP20020068034 20020313**Also published as:** EP1498978 (A1)
 US2005255384 (A1)
 JP2003272700 (A)
 CN1653642 (A)
 AU2003213346 (A1)**Cited documents:** JP2000323169
 JP2000156243
 JP11329496
 JP11329490
 JP9050822**Report a data error here****Abstract of WO03077351**

A nonaqueous electrolytic solution comprising a nonaqueous solvent and an electrolyte salt dissolved therein, characterized by containing a pentafluorophenoxy compound represented by the following general formula (I): (I) wherein R represents a substituent, e.g., alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, aryloxy carbonyl, or alkanesulfonyl, provided that at least one of the hydrogen atoms of the substituent may be substituted by a halogen atom or aryl group.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年9月18日 (18.09.2003)

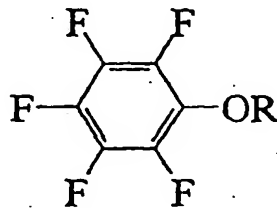
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/077351 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40 部市 大字小串 1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02991
- (22) 国際出願日: 2003年3月13日 (13.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-68034 2002年3月13日 (13.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串 1978番地の96 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安部 浩司 (ABE, Koji) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串 1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 桑田 孝明 (KUWATA, Takaaki) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串 1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 服部 高之 (HATTORI, Takayuki) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串 1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 松森 保男 (MATSUMORI, Yasuo) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇
- (74) 代理人: 柳川 泰男 (YANAGAWA, Yasuo); 〒160-0004 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池



(I)

(57) Abstract: A nonaqueous electrolytic solution comprising a nonaqueous solvent and an electrolyte salt dissolved therein, characterized by containing a pentafluorophenoxy compound represented by the following general formula (I): (I) wherein R represents a substituent, e.g., alkylcarbonyl, alkoxy carbonyl, aryloxy carbonyl, or alkanesulfonyl, provided that at least one of the hydrogen atoms of the substituent may be substituted by a halogen atom or aryl group.

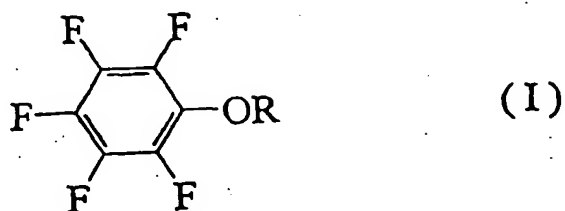
[続葉有]

WO 03/077351 A1



(57) 要約:

非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式 (I) :



[Rは、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基あるいはアルカンスルホニル基などの置換基を示す。ただし、該置換基が有する水素原子のうち少なくとも一つがハロゲン原子またはアリール基で置換されていてもよい。]

で表わされるペンタフルオロフェノキシ化合物が含有されていることを特徴とする非水電解液。

明 細 書

非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

〔技術分野〕

本発明は、大きな電気容量や優れた保存特性などの好ましい電池特性を持ち、特にサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびその非水電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

〔背景技術〕

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。リチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

従来よりリチウム二次電池の各種特性を改良するために非水電解液中に各種の添加剤を添加することが提案されている。

米国特許第5709968号明細書（特開平9-50822号公報に対応）には、リチウム二次電池の過充電防止用の添加剤として、パラフルオロアニソール及び2,4-ジフルオロアニソールを含む各種の化合物が提案されている。

特開平11-329490号公報には、リチウム二次電池のサイクル特性を向上させる添加剤として、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸メチル、オクタフルオロトルエンなどの、ベンゼンの六個の水素原子が、五個のフッ素原子と、一個の置換エステル基、置換アシル基、あるいはトリフルオロメチル基で置換されたペンタフルオロベンゼン誘導体が提案されている。

〔発明の開示〕

リチウム二次電池の各種特性の向上の要求が強くなっており、特にリチウム二

次電池のサイクル特性（充放電操作を繰り返した後の放電容量の維持率）については、その向上が強く望まれている。

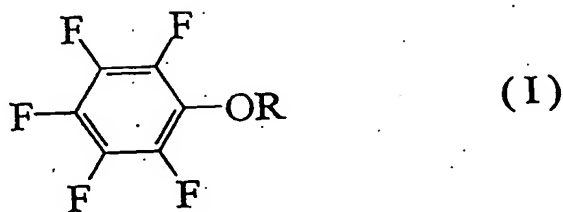
正極として、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などを用いたりリチウム二次電池では、非水電解液中の溶媒の一部が充電時に局部的に酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するため、電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと考えられる。

また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたりリチウム二次電池では、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解する。この還元分解は、非水電解液溶媒として一般的に広く使用されている EC（エチレンカーボネート）においても充放電を繰り返す間に部分的に発生し、電池性能の低下が起こる。

これらの理由により、リチウム二次電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも充分満足できるものではない。

本発明は、上記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性に優れ、かつ電池のサイクル特性がさらに向上したリチウム二次電池を調製することができる非水電解液、およびその非水電解液を用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

本発明は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式（I）：



〔式中、Rは炭素原子数2～12のアルキルカルボニル基、炭素原子数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素原子数7～18のアリールオキシカルボニル基〕

および炭素原子数 1～12 のアルカンスルホニル基からなる群から選ばれる置換基を示す。ただし、前記置換基が有する水素原子のうち少なくとも 1 つがハロゲン原子または炭素原子数 6～18 のアリール基で置換されていてもよい。] で表わされるペンタフルオロフェノキシ化合物が含有されていることを特徴とする非水電解液にある。

本発明はまた、正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に上記一般式 (I) で表わされるペンタフルオロフェノキシ化合物が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池にある。

本発明において、前記一般式 (I) の R は炭素原子数 2～12 のアルキルカルボニル基、炭素原子数 2～12 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 7～18 のアリールオキシカルボニル基および炭素原子数 1～12 のアルカンスルホニル基からなる群から選ばれる置換基である。これらの置換基が有する水素原子のうち少なくとも一つがハロゲン原子または炭素原子数 6～18 のアリール基で置換されていてもよい。次に R で表される置換基の例を詳しく述べる。

炭素原子数 2～12 のアルキルカルボニル基としては、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、ヘキシルカルボニル基、ヘプチルカルボニル基、オクチルカルボニル基、ノニルカルボニル基、デシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基のような置換基が挙げられる。また、イソプロピルカルボニル基、tert-ブチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基のような分枝したアルキルカルボニル基が挙げられる。さらに、上記置換基が有する水素原子のうち少なくとも一つがハロゲン原子または炭素原子数 6～18 のアリール基で置換された置換基が挙げられる。その置換基の具体例としては、トリフルオロメチルカルボニル基、1, 2-ジクロロエチルカルボニル基、ペンタフルオロエチルカルボニル基、ヘプタフルオロプロピルカルボニル基およびベンジルカルボニル基のようなアルキルカルボニル基が挙げられる。また、メチレン基 ($\text{CH}_2=$) やアリル基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$) のような不飽和結合を有するアルキル基が置換したアルキルカルボニル基が挙げられる。その具体例としてビニルカルボニル基、1-メチルビニ

ルカルボニル基が挙げられる。

具体的なアルキルカルボニル基を有するペンタフルオロフェノキシ化合物としては、酢酸ペンタフルオロフェニル、プロピオン酸ペンタフルオロフェニル、ブタン酸ペンタフルオロフェニル、トリフルオロ酢酸ペンタフルオロフェニル、ペンタフルオロプロピオン酸ペンタフルオロフェニル、アクリル酸ペンタフルオロフェニル、メタクリル酸ペンタフルオロフェニルが好適に挙げられる。

また、炭素原子数2～12のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基のような置換基が挙げられる。また、イソプロポキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基のような分枝したアルコキシカルボニル基が挙げられる。さらに、前記置換基が有する水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子または炭素原子数6～18のアリール基で置換された置換基が挙げられる。その置換基の具体例として、1-クロロエトキシカルボニル基、2-クロロエトキシカルボニル基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基、あるいは、ベンジルオキシカルボニル基のようなアルコキシカルボニル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基を有するペンタフルオロフェノキシ化合物の具体例としては、メチルペンタフルオロフェニルカーボネート、エチルペンタフルオロフェニルカーボネート、tert-ブチルペンタフルオロフェニルカーボネート、9-フルオレニルメチルペンタフルオロフェニルカーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルペンタフルオロフェニルカーボネートが好適に挙げられる。

炭素原子数7～18のアリールオキシカルボニル基としては、フェニルオキシカルボニル基、o-, m-又はp-トリルオキシカルボニル基などの置換基が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基を有するペンタフルオロフェノキシ化合物の具体例としては、フェニルペンタフルオロフェニルカーボネート、ジペンタフルオロ

フェニルカーボネートが好適に挙げられる。

また、炭素原子数1～12のアルカンシルホニル基としては、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、プロパンスルホニル基、ブタンスルホニル基、ペンタンスルホニル基、ヘキサンスルホニル基、ヘプタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ノナンスルホニル基、デカンスルホニル基、ドデカンスルホニル基のような置換基が挙げられる。また、2-プロパンスルホニル基のような分枝したアルカンシルホニル基が挙げられる。さらに、前記置換基が有する水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換された置換基が挙げられる。その置換基の具体例としては、トリフルオロメタンスルホニル基、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホニル基が挙げられる。

アルカンシルホニル基を有するペンタフルオロフェノキシ化合物の具体例としては、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート、ペンタフルオロフェニルエタンスルホネート、ペンタフルオロフェニルプロパンスルホネート、ペンタフルオロフェニルトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロフェニル-2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネートが好適に挙げられる。

本発明において、前記ペンタフルオロフェノキシ化合物のうち一種または二種以上が非水電解液中に含有される。非水電解液中に含有される前記一般式(I)で表わされるペンタフルオロフェノキシ化合物の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%、特に好ましくは0.1～5重量%の範囲とするのがサイクル特性が向上するのでよい。

本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート類や、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタンなどの

エーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ヒバリン酸メチル、ヒバリン酸ブチル、ヒバリン酸オクチルなどの鎖状エステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

これらの非水溶媒は、一種類で使用してもよく、また二種類以上を組み合わせ使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせ、環状カーボネートとラクトンとの組み合わせ、三種類の環状カーボネート類と鎖状カーボネートとの組み合わせ、環状カーボネートと鎖状エステルとの組合せ、環状カーボネート、ラクトンそして鎖状エステルとの組合せ、ラクトンと鎖状エステルとの組合せなどの、種々の組み合わせが挙げられる。非水溶媒が、環状カーボネートと他の溶媒（例えば、鎖状カーボネート）との組合せである場合、その容量比は、5 : 95 ~ 45 : 55（環状カーボネート : 他の溶媒）の範囲にあることが好ましい。

本発明の非水電解質で使用される電解質塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質塩は、一種類で使用してもよく、二種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質塩は、前記非水溶媒に通常0.1~3M、好ましくは0.5~1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

本発明の電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩を溶解し、前記一般式(I)で表わされるペンタフルオロフェノキシ化合物のうち少なくとも一種を溶解することにより得られる。

本発明の非水電解液は、二次電池、特にリチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

例えば、正極活物質としては、コバルト、ニッケルまたはマンガンを含むリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNi

O_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$) などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に圧延して、 $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で 2 時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

負極 (負極活物質) としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料 [熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類 (人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維]、または複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が $0.335 \sim 0.340 \text{ nm}$ である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。これらの負極活物質は、一種類だけを選択して使用しても良いし、二種類以上を組み合わせ用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【実施例 1】

〔非水電解液の調製〕

PC : DMC (容量比) = 1 : 2 の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにペンタフルオロフェニルメタンスルホネートを非水電解液に対して 0.5 重量% となるように加えた。

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO_2 (正極活物質) を 90 重量%、アセチレンブラック (導電剤) を 5 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 5 重量% の割合で混合し、これに 1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛 (負極活物質) を 90 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 10 重量% の割合で混合し、これに 1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池 (直径 20 mm、厚さ 3.2 mm) を作製した。

このコイン電池を用いて、室温 (20°C) 下、1.1 mA の定電流および定電圧で、終止電圧 4.2 V まで 5 時間充電し、次に 1.1 mA の定電流下、終止電圧 2.7 V まで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、ペンタフルオロフェノキシ化合物を添加しない 1 M LiPF_6 -EC/DEC (容量比 3/7) を非水電解液として用いた場合 (比較例 2) とほぼ同等であり、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を 100% としたときの放電容量維持率は 88.8% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第 1 表に示す。

【実施例 2】

添加剤として、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネートを非水電解液に対して 1 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 91.9% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第 1 表に示す。

【実施例 3】

添加剤として、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネートを非水電解液に対して 2 重量%使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 90.3 %であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第 1 表に示す。

【実施例 4】

添加剤として、酢酸ペンタフルオロフェニルを非水電解液に対して 1 重量%使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 90.6 %であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第 1 表に示す。

【実施例 5】

添加剤として、メチルペンタフルオロフェニルカーボネートを非水電解液に対して 1 重量%使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 89.7 %であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第 1 表に示す。

【実施例 6】

非水溶媒として、EC/MEC（容量比 3/7）を使用し、添加剤として、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネートを非水電解液に対して 1 重量%使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 92.2 %であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第 1 表に示す。

【実施例 7】

非水溶媒として、EC/MEC（容量比 3/7）を使用し、添加剤として、酢酸ペンタフルオロフェニルを非水電解液に対して 1 重量%使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 91.7 %であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第 1 表に示す。

【実施例 8】

非水溶媒として、EC/MEC（容量比 3/7）を使用し、添加剤として、メ

チルペンタフルオロフェニルカーボネートを非水電解液に対して1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.4%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第1表に示す。

[実施例9]

非水溶媒として、EC/DEC（容量比1/2）を使用し、添加剤として、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネートを非水電解液に対して1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第1表に示す。

[実施例10]

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて LiMn_2O_4 を使用し、添加剤として、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネートを非水電解液に対して1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は88.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第1表に示す。

[実施例11]

負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用し、添加剤として、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネートを非水電解液に対して1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.5%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第1表に示す。

[比較例1]

PC:DMC（容量比）=1:2の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解した。このときペンタフルオロフェノキシ化合物は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したが、全く充放電しなかった。

[比較例2]

EC:DEC（容量比）=3:7の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1

Mの濃度になるように溶解した。このときペンタフルオロフェノキシ化合物は全く添加しなかった。この非水電解液を用いて実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、50サイクル後の放電容量維持率は82.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を第1表に示す。

第1表

実施例	正極 負極	添加化合物 (添加量: wt%)	電解液 (容量比)	初期放電容量 (相対値)	50サイクル 放電容量 維持率(%)
1	LiCoO ₂ 人造黒鉛	ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート(0.5)	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.00	88.8
2	LiCoO ₂ 人造黒鉛	ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート(1)	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.01	91.9
3	LiCoO ₂ 人造黒鉛	ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート(2)	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.02	90.3
4	LiCoO ₂ 人造黒鉛	酢酸ペンタフルオロ フェニル (1)	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.01	90.6
5	LiCoO ₂ 人造黒鉛	メチルペンタフルオロ フェニルカーボネート(1)	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.00	89.7
6	LiCoO ₂ 人造黒鉛	ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート(1)	1M LiPF ₆ EC/MEC=3/7	1.02	92.2

7	LiCoO ₂	酢酸ペンタフルオロ フェニル(1)	1M LiPF ₆ EC/MEC=3/7	1. 0 2	9 1. 7
8	LiCoO ₂	メチルペンタフルオロ フェニルカーボネート(1)	1M LiPF ₆ EC/MEC=3/7	1. 0 2	9 1. 4
9	LiCoO ₂	ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート(1)	1M LiPF ₆ EC/DEC=1/2	1. 0 1	9 2. 3
10	LiMn ₂ O ₄	ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート(1)	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0. 8 5	8 8. 1
11	LiCoO ₂	ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート(1)	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0. 9 9	9 0. 5
比較例 1	LiCoO ₂ 人造黒鉛	なし	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	—	充放電 不可
比較例 2	LiCoO ₂ 人造黒鉛	なし	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1	8 2. 1

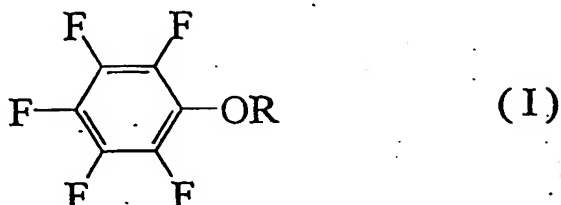
注： PC：プロピレンカーボネート
 DMC：ジメチルカーボネート
 EC：エチレンカーボネート
 MEC：メチルエチルカーボネート

[産業上の利用可能性]

本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

請求の範囲

1. 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式 (I) :



[式中、Rは炭素原子数2～12のアルキルカルボニル基、炭素原子数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素原子数7～18のアリールオキシカルボニル基および炭素原子数1～12のアルカンスルホニル基からなる群から選ばれる置換基を示す。ただし、前記置換基が有する水素原子のうち少なくとも一つがハロゲン原子または炭素原子数6～18のアリール基で置換されていてもよい。]で表わされるペンタフルオロフェノキシ化合物が含有されていることを特徴とする非水電解液。

2. 非水電解液中のペンタフルオロフェノキシ化合物の含有量が0.01～20重量%の範囲にある請求の範囲1に記載の非水電解液。

3. 非水電解液中のペンタフルオロフェノキシ化合物の含有量が0.05～10重量%の範囲にある請求の範囲1に記載の非水電解液。

4. 非水電解液中のペンタフルオロフェノキシ化合物の含有量が0.1～5重量%の範囲にある請求の範囲1に記載の非水電解液。

5. ペンタフルオロフェノキシ化合物が、酢酸ペンタフルオロフェニル、プロピオン酸ペンタフルオロフェニル、ブタン酸ペンタフルオロフェニル、トリフルオロ酢酸ペンタフルオロフェニル、ペンタフルオロプロピオン酸ペンタフルオロフェニル、アクリル酸ペンタフルオロフェニル、及びメタクリル酸ペンタフルオロフェニルからなる群より選ばれる一以上の化合物である請求の範囲1に記載の非水電解液。

6. ペンタフルオロフェノキシ化合物が、メチルペンタフルオロフェニルカーボネート、エチルペンタフルオロフェニルカーボネート、tert-ブチルペンタフルオロフェニルカーボネート、9-フルオレニルメチルペンタフルオロフェニルカーボネート、及び2, 2, 2-トリフルオロエチルペンタフルオロフェニルカーボネートからなる群より選ばれる一以上の化合物である請求の範囲1に記載の非水電解液。

7. ペンタフルオロフェノキシ化合物が、フェニルペンタフルオロフェニルカーボネートおよびジペンタフルオロフェニルカーボネートからなる群より選ばれる一以上の化合物である請求の範囲1に記載の非水電解液。

8. ペンタフルオロフェノキシ化合物が、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート、ペンタフルオロフェニルエタンスルホネート、ペンタフルオロフェニルプロパンスルホネート、ペンタフルオロフェニルトリフルオロメタンスルホネート、およびペンタフルオロフェニル-2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネートからなる群より選ばれる一以上の化合物である請求の範囲1に記載の非水電解液。

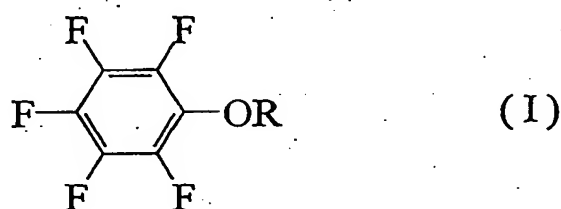
9. ペンタフルオロフェノキシ化合物が、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート、酢酸ペンタフルオロフェニル、およびメチルペンタフルオロフェニルカーボネートからなる群より選ばれる一以上の化合物である請求の範囲1に記載の非水電解液。

10. 非水溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合物である請求の範囲1に記載の非水電解液。

11. 環状カーボネートと鎖状カーボネートとの比率が容量比で5 : 95 ~ 45 : 55の範囲にある請求の範囲10に記載の非水電解液。

12. 電解質塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、および $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ からなる群より選ばれ一以上の塩である請求の範囲1に記載の非水電解液。

13. 正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記一般式(I)：



〔式中、Rは炭素原子数2~12のアルキルカルボニル基、炭素原子数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素原子数7~18のアリールオキシカルボニル基および炭素原子数1~12のアルカンスルホニル基からなる群から選ばれる置換基を示す。ただし、前記置換基が有する水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子または炭素原子数6~18のアリール基で置換されていてもよい。〕で表わされるペンタフルオロフェノキシ化合物が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

14. 非水電解液中のペンタフルオロフェノキシ化合物の含有量が0.01～20重量%の範囲にある請求の範囲13に記載のリチウム二次電池。

15. 非水電解液中のペンタフルオロフェノキシ化合物の含有量が0.1～5重量%の範囲にある請求の範囲13に記載のリチウム二次電池。

16. 正極が、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、及び $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$) からなる群より選ばれ一以上の化合物を活性物質として含有する請求の範囲13に記載のリチウム二次電池。

17. 負極が、合成黒鉛もしくは天然黒鉛を活性物質として含有する請求の範囲13に記載のリチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-323169 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 24 November, 2000 (24.11.00), (Family: none)	1-17
A	JP 2000-156243 A (Sony Corp.), 06 June, 2000 (06.06.00), (Family: none)	1-17
A	JP 11-329496 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 30 November, 1999 (30.11.99), (Family: none)	1-17
A	JP 11-329490 A (Ube Industries, Ltd.), 30 November, 1999 (30.11.99), (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 16 June, 2003 (16.06.03)

 Date of mailing of the international search report
 01 July, 2003 (01.07.03)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ¹ H01M10/40		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ¹ H01M10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-323169 A(株式会社豊田中央研究所), 2000. 11. 24 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2000-156243 A(ソニー株式会社), 2000. 06. 06 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 11-329496 A(三井化学株式会社), 1999. 11. 30 (ファミリーなし)	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
16. 06. 03	01.07.03	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/JP)	高木 正博	
郵便番号100-8915	4 X 9541	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-329490 A(宇部興産株式会社), 1999. 11. 30 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 9-50822 A(ソニー株式会社), 1997. 02. 18 (ファミリーなし)	1-17